

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-36217

(P2002-36217A)

(43)公開日 平成14年2月5日(2002.2.5)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

B 28 B 3/20

B 01 D 53/86

B 01 J 35/04

B 22 F 3/02

3 0 1

F I

テマコード(参考)

B 28 B 3/20

K 4D048

B 01 J 35/04

3 0 1 N 4G019

B 22 F 3/02

3 0 1 P 4G030

3/20

M 4G054

D 4G069

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-228449(P2000-228449)

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(22)出願日

平成12年7月28日(2000.7.28)

(72)発明者 加藤 茂樹

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
本碍子株式会社内

(72)発明者 平井 貞昭

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
本碍子株式会社内

(74)代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

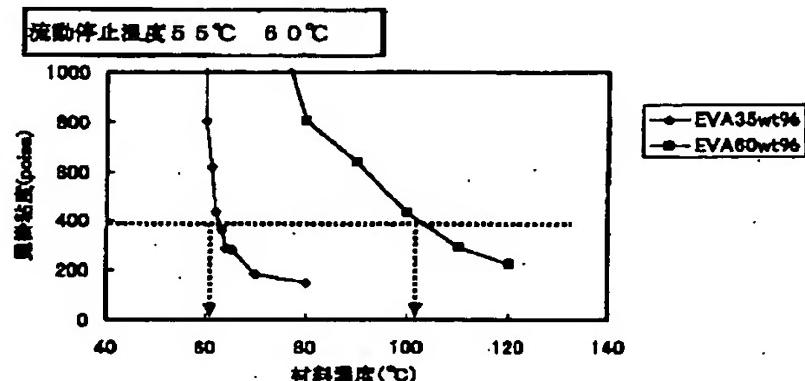
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ハニカム成形体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 製品品質を損なうことなく量産できる、保形性を改善した、隔壁の厚さの薄いハニカム成形体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 原料粉末と成形バインダーとの混合物を押出成形して成り、成形バインダーとしてワックスと熱可塑性樹脂の混合物を用いたハニカム成形体である。該成形バインダーにおける熱可塑性樹脂の混合比を5~50wt%とした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料粉末と成形バインダーとの混合物を押出成形して成り、成形バインダーとしてワックスと熱可塑性樹脂の混合物を用いたハニカム成形体であって、該成形バインダーにおける熱可塑性樹脂の混合比が5～50wt%であることを特徴とするハニカム成形体。

【請求項2】 該成形バインダーにおける熱可塑性樹脂の混合比が20～40wt%である請求項1に記載のハニカム成形体。

【請求項3】 該原料粉末がセラミック粉末である請求項1又は2に記載のハニカム成形体。

【請求項4】 該原料粉末がコーチェライト組成調合粉末である請求項3に記載のハニカム成形体。

【請求項5】 該原料粉末が金属粉末である請求項1又は2に記載のハニカム成形体。

【請求項6】 隔壁の厚さが25～100μmである請求項1～5のいずれか1項に記載のハニカム成形体。

【請求項7】 自動車排ガス浄化用触媒担体として用いられる請求項1～6のいずれか1項に記載のハニカム成形体。

【請求項8】 原料粉末と成形バインダーとの混合物を押出成形する請求項1～7のいずれか1項に記載のハニカム成形体の製造方法であって、該混合物を成形温度に加熱して押出成形し、次いで成形物を冷却固化することを特徴とするハニカム成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車排ガス浄化用の触媒担体等として用いられるハニカム押出成形体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、環境問題への配慮から、排ガス規制が年々強化される傾向にあり、これに対応すべく排ガス浄化触媒には浄化性能の向上が求められている。他方、エンジン開発の面からは、低燃費、高出力化の指向が顕著に示されており、このような状況に対応すべく、排ガス浄化触媒には圧損の低減も求められている。

【0003】 そこで、こうした問題を解決するためには、ハニカム構造体の隔壁の厚さを薄くすることで、通気性を高めて圧損を低減しつつ、しかも排ガス浄化触媒自体を軽量化して熱容量を低減し、暖機時の浄化性能を向上させる動きが強まっている。具体的には、従来は、隔壁の厚さが150μmの6ミル品が主流であったのが、現在では、隔壁の厚さが50μmの2ミル品が主流になりつつある。尚、ハニカム構造とは、多数のセルを隔壁にて仕切った構造をいう。

【0004】 又、ハニカム構造体は、通常、セラミック粉末、金属粉末等の原料粉末をバインダー等と混合したもの要用い、格子状のスリットが形成された口金を用いて、押出成形により成形し、次いで、乾燥、焼成する

ことにより製造される。従来、ハニカム構造体の押出成形に用いるバインダーとしては、水溶性の熱硬化性メチルセルロース系バインダーが用いられてきた。

【0005】 しかし、隔壁の薄壁化に伴い、口金に形成された格子状のスリットの幅も小さくなるため、ハニカム構造体の成形には、このような口金に速やかに流れ込むことができる、流動性の高いバインダーを用いる必要がある。又、隔壁の薄壁化に伴い、口金から出てきたばかりの成形物の強度が小さくなり、自らの重量により変形しやすくなるため、口金から出て間もなく固化するような保形性の高いバインダーを用いる必要がある。

【0006】 そのため、硬度が高く、保形性に優れた坏土を用いてハニカム構造体を成形したり、硬度が低く、流動性に富む坏土を用いてハニカム構造体を成形することが行われてきた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、硬度が高い坏土は、流動性に乏しいため、口金に容易に流れ込み、生産効率の向上を図れないとともに、成形圧力が高くなるため、成形回数を重ねるうちに、口金が変形したり磨耗するという問題があった。

【0008】 又、硬度が低い坏土を用いた場合には、口金から出てきた成形物に強度を付与するために、バインダーを誘電乾燥により熱ゲル固化させる必要がある。しかし、誘電乾燥器までの搬送は、自らの重量により成形物が変形しないように、成形物の下側から気流をあてながら行うため、気流があたる成形物の部分に、乾燥によるクラックが生じるという問題があった。

【0009】 そこで、先に発明者らは、特願2000-130446明細書において、成形バインダーとして熱可塑性材料を採用し、該材料としてワックスと熱可塑性樹脂の混合比を規定することにより、保形性を維持しつつ、成形圧力の上昇を抑制可能なハニカム成形体を開示している。そのハニカム成形体も従前のそれと比べると、成形圧力は格段に抑えられ、必要程度の保形性を備えた成形性に優れたものであるが、まだ、保形性に改良の余地があり、その混合比を検討して形態安定性の改善が望まれるものであった。

【0010】 本発明は上述した従来技術の問題点や更に改良が望まれる点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、更に確実に製品品質を損なうことなく量産できる、隔壁の厚さの薄いハニカム成形体及びその製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】 即ち、原料粉末と成形バインダーとの混合物を押出成形して成り、成形バインダーとしてワックスと熱可塑性樹脂の混合物を用いたハニカム成形体であって、該成形バインダーにおける熱可塑性樹脂の混合比が5～50wt%であることを特徴とするハニカム成形体が提供される。

【0012】このとき、成形バインダーにおける熱可塑性樹脂の混合比は、20～40wt%であることがさらに好ましく、使用する原料粉末はコーチェライト組成調合粉末等のセラミック粉末又は金属粉末であってよい。また、上記のハニカム成形体は、隔壁の厚さが25～100μmであることが好ましい。

【0013】上記のハニカム成形体は、自動車排ガスから有害物質及びダストを除去するための触媒担体として用いられるものであってよい。

【0014】又、本発明によれば、原料粉末と成形バインダーとの混合物を押出成形する上記のハニカム成形体の製造方法であって、上記混合物を成形温度に加熱して成形バインダーを溶融させた後、押出成形し、次いで成形物を冷却固化するハニカム成形体の製造方法が提供される。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明において、ハニカム成形体は、原料粉末と成形バインダーとの混合物を押出成形して製造されるが、成形バインダーには、熱可塑性材料が用いられる。熱可塑性材料は、熱を加えることにより溶融するが、温度条件により成形バインダーの粘性を自由に変えられるため、適宜な温度条件を選択することにより、所望の流動性を得ることができ、生産効率を損なうことなくハニカム成形体を量産できる。

【0016】又、溶融した熱可塑性材料は冷却固化することから、口金から出てきた成形物を直ちに冷水、凝固点以下の冷風等で急冷することにより、自らの重量で成形物が変形を起こす前に、容易にバインダーを固化することができ、成形物の保形性を確保することができる。

【0017】本発明においては非水溶性の成形バインダーを用いるため、成形体の乾燥が不要になる。水溶性バインダーを用いる押出成形の場合には、原料粉末と成形バインダーとの混合物（以下、原料混合物という。）中の気泡を真空脱泡により除かなければならぬが、真空脱泡中の局部的な乾燥により生じた硬土が口金の目詰まりの原因となるのに対し、非水溶性の成形バインダーを用いた場合は、乾燥が起こらないため、口金の目詰まりが起こらず、かかる観点からも生産効率を向上させることができる。尚、非水溶性の成形バインダーを用いた場合は、真空脱法は必須ではない。

【0018】本発明において、非水溶性の成形バインダーとしては、具体的には、ワックス及び熱可塑性樹脂を用いるが、ワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等が好適に用いられ、熱*

* 可塑性樹脂としては、EVA、ポリエチレン、ポリスチレン、液晶ポリマー、エンジニアリングプラスチック等、一般的な熱可塑性樹脂が好適に用いられる。又、本発明においては、前記の成形バインダーを1種のみ単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてよい。さらに、上記の成形バインダーにカップリング剤、潤滑剤、分散剤等の助剤を添加して用いてよい。

【0019】また、本発明では、上記成形バインダーとして、ワックスと熱可塑性樹脂を混合したもの用いる場合、成形バインダーにおける熱可塑性樹脂の混合比は、5～50wt%、より好ましくは、20～40wt%であることが好ましい。

【0020】熱可塑性材料を用いたハニカム成形体において、保形性をみる重要なポイントは、原料粉末と成形バインダーとの混合材料を溶解・混練し、押出す際の温度（以下、この温度を「成形温度」という。）と、その押出された成形体が固化し始める温度の差の程度である。この温度の差を「感温性」といい、温度の差が小さい程、すなわち感温性が敏感なほど押出成形体の保形性は向上することになる。

【0021】この感温性には、原料粉末に対する成形バインダーの質量比、成形バインダー中のワックスと熱可塑性樹脂の質量比、若しくはワックスと熱可塑性樹脂の融点の差等が影響する。感温性を敏感にすると、押出成形体の保形性が向上するとともに、押出速度を速くすることが可能となり、ハニカム成形体の生産効率は著しく向上することとなる。

【0022】ここで、熱可塑性樹脂としてEVAを用い、成形バインダー中の熱可塑性樹脂の混合比がEVA35%とEVA60%の押出成形体を例にとり、具体的に感温性の効果を説明する。図1は、島津製作所製の降下式フローテスターを用い、温度をパラメーターとし、その他は一定の条件で測定した見掛け粘度を示している。押出温度を一定にして感温性を比較すると、たとえば見掛け粘度が400poise時の成形温度は、図1より、EVA35%品では60℃付近であるのに対し、EVA60%品では100℃付近まで上昇している。一方、それぞれの保形性を発現する温度（以下、「流動停止温度」という）は、35%品で55℃付近であり、60%品では60℃付近である。よって、この場合には、表1に示すように、成形バインダー中の熱可塑性樹脂の混合比が35%のものの方が感温性に優れ、押出成形体の保形性が優れることとなる。

【0023】

【表1】

熱可塑性樹脂	成形温度	流動停止温度	温度差（感温性）
35wt%	60℃	55℃	5℃
60wt%	100℃	60℃	40℃

【0024】後述する実施例において詳しく説明するが、熱可塑性樹脂の混合比が50%を超えると成形温度

が上昇して、保形性は低下し、押出成形体が変形する危険性が出てくる。熱可塑性樹脂の混合比が40%を超えると、保形性はよくなり、形状付与は容易になるものの、押出速度が低下し、生産性が低下することとなる。また、熱可塑性樹脂の混合比が5%未満とすると、成形バインダーの結合力が低下して押出成形体の形状付与が困難になり、20%未満とすると、形状付与は容易になるが、感温性が非常に敏感になることから、生産時の温度制御がシビアなものとなり、その結果、生産性が低下することとなる。

【0025】本発明においては、原料粉末と成形バインダーとの混合物を押出成形するが、上記混合物における成形バインダーの添加量は、用いる成形バインダーの種類によって異なり、所望の流動性を得ることができる量を添加する。

【0026】本発明において、ハニカム成形体の製造に用いられる原料粉末としては、セラミック粉末又は金属粉末が好適に用いられるが、セラミック粉末ではコーチェライト組成調合粉末、アルミナ、ムライト等の酸化物や、窒化珪素、炭化珪素、窒化アルミニウム等の窒化物であるセラミックの粉末を用いることができる。金属粉末ではFe、Cr、Ni、Al等の粉末を用いることができる。

【0027】本発明において、ハニカム成形体は押出成形により製造されるが、混練設備として、加熱及び加圧ができる設備であれば特に限定されず、一般的なニーダー、加圧ニーダー、二軸連続混練押出機等が使用できる。また、本発明で用いる成形装置は、加熱及び加圧ができ押出機能があれば特に限定されず、プランジャータイプの押出機、土練機、射出成形機、一軸連続押出機、二軸連続混練機等を使用することができる。更に、本発明では、混練と成形が同時にできる二軸連続混練押出機等で、混練と成形を行ふこともできる。連続成形においては、バインダーの微粒化が必要となるが、微粒化方法としては、例えばスプレードライヤー、凍結粉碎が適用できる。又、成形装置の加熱手段に特に制限はなく、例えば、ヒーターによって加熱するものであってもよく、油等を用いた熱媒循環によって加熱するものであってもよい。

【0028】本発明においては、口金から出てきた成形物を冷却固化することにより成形物の自重変形、特にセル潰れを防いでいるが、冷却方法に特に制限はなく、例えば、空冷、霧吹きによる水冷等の方法を用いることができる。又、成形物を水中に落下させて急冷してもよい。尚、成形温度、押出速度、EVA添加量によっては、特に強制的な冷却は不要で室温冷却で充分である。又、通常、成形物は押出成形機より水平方向に押し出されるが、縦型成形機により成形物を下方に向かって押し出すようにしてもよい。

【0029】口金から押し出された直後の冷却温度

は、成形バインダーが固化する温度であればよく、冷却時の応力を低減する観点からは、成形温度と冷却温度との差は小さいことが好ましく、冷却速度は遅い方がよい。熱可塑性材料は、温度低下により冷却固化するため、表面のみを強固に固めてしまうと、内部の高温であるセル部に亀裂欠陥を発生させる恐れがあるからである。

【0030】本発明において、ハニカム成形体のセルの断面形状に特に制限は無く、三角形、四角形、六角形等の多角形、円形等であってもよい。又、セルの密度は300~2000セル/インチ²であってもよい。

【0031】成形体の焼成は、低温領域においては、成形バインダーの飛散曲線を考慮し、セル切れの発生のない条件を選択して行い、高温領域においては、気孔率、熱膨張率等の目標特性を付与できる条件を選択して行う。また、ハニカム成形体の脱脂・焼成は、原料粉末の種類により、大気中、不活性雰囲気、真空中等を適宜選択すればよい。例えば、酸化物であるコーチェライト組成混合粉末の場合、大気中で脱脂した後、大気中で焼成を行い、通常、単窯又はトンネル等の連続炉で脱脂・焼成を同時に行う。

【0032】上記のように製造されたハニカム構造体を自動車排ガス用の触媒に用いる場合には、セル通路内表面にγアルミナ層を形成し、そのγアルミナ層の細孔内に触媒成分である白金、ロジウム、バナジウム等の貴金属成分を担持させた後、600℃前後の温度で触媒が焼き付けられる。

【0033】

【実施例】以下、本発明について実施例を用いてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。

【0034】(実施例1~12)原料粉末としてコーチェライト組成混合粉末を、成形バインダーとしてワックスと熱可塑性樹脂の混合物を用いて、円形の端面形状を有し、セルの断面形状が隔壁厚さ2ミル(50μm)、セル密度600セル/インチ²の四角形であるハニカム成形体を製造した。成形バインダーの混合比は表2に示す値とした。

【0035】まず、コーチェライト組成調合粉末に、原料混合物100重量%中の成形バインダーの含有率が28質量%となるように、平均粒径100μmの成形バインダーを添加し、加圧ニーダーにより混練を行い、土練機により円柱形状(杯土)の成形材料を作製した。その後杯土をウォーターバス中で表2に示す成形温度に予備加熱し、プランジャー成形機で成形を行った。成形温度は表2に示す。成形バインダーのワックスとしては、パラフィンワックス(日本精蠅株式会社製)、マイクロクリスタリンワックス(日本精蠅株式会社製)、オレイン酸(片山化学株式会社製)を用い、樹脂としては、EVVA420(三井デュポンケミカル株式会社製)を用い

た。

【0036】 次に、プランジャー成形機で押し出した、表2に示す押出速度にてハニカムを成形し、口金から出てきたハニカムを表2に示す方法で冷却した。得られたハニカム成形体について、セル形状を目視にて調べた。結果を表2に示す。

【0037】(比較例1) 成形バインダーとしてワックスのみを用い、表2に示す条件にて実施例1~12と同*

*様のハニカム成形体を実施例1~12と同様の方法にて製造した。

【0038】(比較例2) 成形バインダーとしてEVA 60%を用い、表2に示す条件にて実施例1~12と同様のハニカム成形体を実施例1~12と同様の方法にて製造した。

【0039】

【表2】

	EVA添加量 (質量%)	成形温度 (°C)	冷却方法	押出速度 (mm/sec)	形状付与性	セル潰れ
比較例1	0 (ワックス100)	55	室温放冷	ハニカム形状が得られず計測不可	形状付与できず	評価できず
実施例1	5 (ワックス95)	56	室温放冷	1.5	若干变形	良好
実施例2	10 (ワックス90)	57	室温放冷	2.0	良好	良好
実施例3	20 (ワックス80)	58	室温放冷	2.0	良好	良好
実施例4	20 (ワックス80)	58	室温放冷	3.0	良好	良好
実施例5	20 (ワックス80)	58	50°C温風冷却	4.0	良好	良好
実施例6	35 (ワックス65)	59	室温放冷	2.0	良好	良好
実施例7	35 (ワックス65)	60	室温放冷	2.0	良好	良好
実施例8	35 (ワックス65)	60	50°C温風冷却	3.0	良好	良好
実施例9	35 (ワックス65)	60	40°C温風冷却	4.0	良好	微少
実施例10	40 (ワックス60)	62	40°C温風冷却	2.0	良好	良好
実施例11	50 (ワックス50)	70	40°C温風冷却	1.0	良好	良好
実施例12	50 (ワックス50)	80	30°C温風冷却	1.0	若干变形	潰れ中程度
比較例2	60 (ワックス40)	120	40°C温風冷却	2.0	変形大	潰れ大

【0040】 表2より、熱可塑性樹脂であるEVA添加量が5~50質量%の適正範囲であれば、形状付与性は良好で、セル潰れはほぼ発生しないことがわかる。その中でも、EVA添加量が20~40質量%の範囲では、形状付与性、セル潰れは特に良好であり、且つ他の範囲に比べ速い押出速度が可能となり、生産性に優れる結果となった。また、表2よりハニカム成形体の押出速度の上昇に従い温風冷却が必要となることもわかる。

【0041】

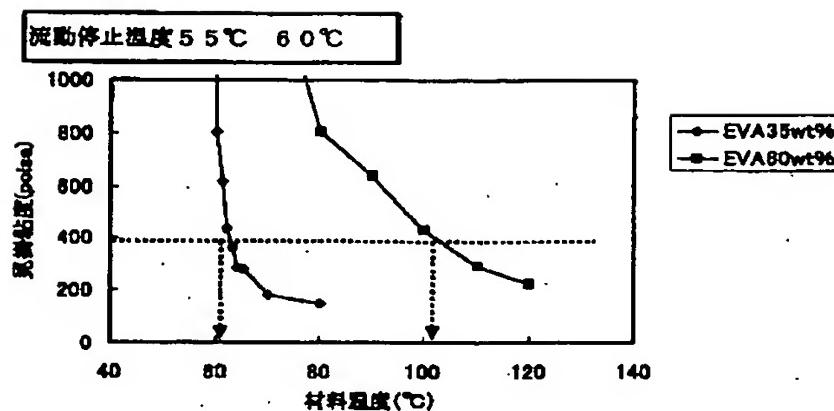
【発明の効果】 本発明によれば、25~100 μmと

いう薄い隔壁を有するハニカム成形体を、クラックを生じさせたり、押出成形用の口金を変形させたりすること無く、効率良く量産することができる。また、本発明によれば、成形バインダーであるワックスと熱可塑性樹脂の混合比を規定することにより、ハニカム成形体の保形性、及び形態安定性の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 熱可塑性樹脂35%及び60%についての材料温度と見掛け粘度の関係を示す説明図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 2 2 F	3/20 5/10	B 2 2 F 5/10	4 K 0 1 8
B 2 8 B	3/26	B 2 8 B 3/26	A
C 0 4 B	35/632 35/195 38/00	C 0 4 B 38/00 B 0 1 D 53/36 C 0 4 B 35/00 35/16	3 0 4 Z C 1 0 8 A
30 4			

(72) 発明者 川江 孝行 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日 本碍子株式会社内	F ターム(参考) 4D048 BA10X BA39X BB02 4G019 GA02 4G030 AA07 AA36 AA37 BA34 CA10 GA09 GA14 GA21 PA21 4G054 AA06 AB09 BD19 4G069 AA01 AA08 AA09 BA13A BA13B BA17 BA22C BE01C EA19 EB10 EB15X EB15Y FA01 FB67 FB78 FC05 FC07 4K018 AA07 AA14 AA24 AA40 CA09 CA31 HA01 HA10 KA70
--	--